

## Chimie :

- thermodynamique repose sur deux notions, **l'énergie et l'entropie** avec deux principes.

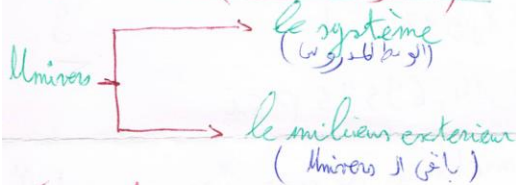
### 1<sup>er</sup> principe :

• étudier les transferts d'énergie chaleur ( $Q$ ), travail ( $W$ ) au cours des réactions chimiques.

### 2<sup>ème</sup> principe :

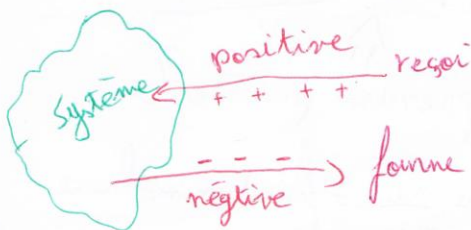
• prévoir l'évolution d'une transformation de la matière.

Définition : (تعريف)



• **Système fermé :** aucun échange de la matière avec l'extérieur. échange l'énergie possible.  
(المادة المدروسة، لا تتبادل المادة مع الخارج)

• **Système isolé :** aucun échange avec l'extérieur (ni matière, ni énergie)  
(المادة المدروسة، لا تتبادل المادة ولا الطاقة مع الخارج)



## état du système :

• **variable d'état :**  $P, V, T, n, d$ , etc.....

• **variables extensives :** (متغيرات واسعة النطاق)  
(متغيرات تتناسب مع كمية المادة)  
proportionnelles avec à la quantité de la matière

• **variables intensives :** (متغيرات مكثفة)  
(متغيرات لا تعتمد على كمية المادة)  
indépendantes de la quantité de matière.

• **état d'équilibre thermodynamique :**  
les variables d'état sont invariantes (constantes)  
(حالة التوازن الديناميكي الحراري: المتغيرات الحدية ثابتة)

## transformation d'un système :



- transformation isotherme :  $T = cte$
- " isobar :  $P = cte$
- " isochore :  $V = cte$
- " adiabatique : sans échange chaleur
- " réversible : système est à l'équilibre
- " irréversible : (غير متوازن مع الوسط المحيط) (not in equilibrium with the surroundings)

fonction d'état: (F)

$$\Delta F = F_{\text{état final}} - F_{\text{état initiale}}$$

- Si F d'état (H, U, S)  $\Rightarrow dF$
- Si F n'est pas d'état (W, Q)  $\Rightarrow \delta F$

$dF$ : différentielle totale exacte.

$\delta F$ : // inexacte.

Rapport Stœchiométrique des réactifs:

$$R = \frac{\text{nombre de mole réactif 1}}{\text{réactif 2}}$$

Equation d'état des gazes parfaits:

loi-avogadro:

$$C_{\text{g}} = \frac{n}{V} = \text{cst} ; T \text{ et } p = \text{cst}$$

2 - loi de Boyle:

$$P \cdot V = \text{cst} ; n \text{ et } T = \text{cst}$$

3 - loi de Charles

$$P = \text{cst} , \frac{V}{T} = \text{cst}$$

$$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

4 - loi de Gay-Lussac:

$$\frac{P}{T} = \text{cst} ; V = \text{cst}$$

$$\frac{P \cdot V}{n \cdot T} = R = \text{constante}$$

$$R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= 62,36 \text{ mm} \cdot \text{Hg} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$= 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$= 1,01325 \text{ bar}$$

$$= 760 \text{ torr (mm Hg)}$$

$$= 1,0332 \text{ at}$$

$$= 14,69595 \text{ PSI}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

- mélange de gaz, pression partielle

$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}} RT}{V} = \frac{(n_1 + n_2) RT}{V}$$
$$= P_1 + P_2$$

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

$$P_i = X_i \times P_T = \frac{n_i}{n_T} \times P_T$$
$$= \frac{n_i}{n_T} \times \frac{(n_1 + n_2) RT}{V}$$

$\uparrow$   
pression partielle

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \leftarrow \text{fraction molaire}$$

• Le travail  $W$  : (العمل  $W$ )

القانون العام :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

• réversible (في حالة التوازن)   
 *Equilibre*

$$W_{rev} = - n R T \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad P \neq \text{const}$$

• irréversible (في حالة يكون عنصري)   
 *Spontanée*

$$W_{irrev} = - P [V_2 - V_1] \quad P = \text{const}$$

• chaleur  $Q$  : (الحرارة  $Q$ )

القانون العام :

$$Q = n C \int_{T_1}^{T_2} dT$$

• إذا كان  $P = \text{const}$

$$Q_P = n C_P \int_{T_1}^{T_2} dT$$

• إذا كان  $V = \text{const}$

$$Q_V = n C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

وحدة  $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$  :  $C_P$  و  $C_V$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Relation} \\ \text{demoyer} \end{array} \right\} C_P - C_V = R$$

Energie interne  $U$  d'un Système

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow \Delta U = Q + W$$

و أيضا قانون آخر :

$$\Delta u = n \cdot C_V \int_{T_0}^{T_2} dT$$

في هذه الحالة  $V = \text{const}$  يصبح

$$\Delta u = Q_V$$

Système adiabatique ( $Q = 0$ )

$$P_0 \cdot V_0^\gamma = P_1 \cdot V_1^\gamma$$

$$T_0 \cdot P_0^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1 \cdot P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T_0 \cdot V_0^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_1^{\gamma-1}$$

( $\Delta H$ ) : energie enthalpie :

$$\Delta H = \Delta U + P V_{T_2}$$

$$\Delta H = n \cdot C_P \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V)$$

$$dH = dU + d(P \cdot V) \\ = dU + P dV + V dP$$



## Thermochimie:

$$\Delta U = Q + W$$

$$= Q - P(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_p$$

$-\Delta H = Q_p$ , la variation de l'enthalpie

$$H_2 - H_1 = Q_p \quad (\text{ue})$$

$$1 \text{ ue} = 1 \text{ cal}$$

$$(\Delta V \approx 0)$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \Rightarrow \Delta H = \Delta U$$

$$(\Delta V \neq 0)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(RT)$$

$\Delta H < 0$  : exothermique

$\Delta H > 0$  : endothermique

## Loi de Hess

$$\Delta H_r = \sum V_i \Delta H_f (\text{Produit}) - \sum V_i \Delta H_f (\text{réactif})$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{المعادلات - التوازن}}$$

$$\Rightarrow$$

## Loi de Kirchhoff

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

• calorimétrie :

$$Q_1 = -Q_2$$

$$Q_2 = m_1 \cdot C_p (T_{eq} - T_1)$$

$$= m_1 \cdot C_p \Delta T$$

$$Q_2 = K \cdot \Delta T \quad (\text{calorimétrie})$$

$$= K (T_{eq} - T_2)$$

$$= m \cdot C (T_{eq} - T_2)$$

$$Q = m \cdot L \quad (\text{latente})$$

